

RUBBER COMPOSITION FOR TIRE BEAD FILLER**Publication number:** JP11240981**Publication date:** 1999-09-07**Inventor:** ODA TAKUMI; MIYAZAKI YUJI**Applicant:** TOYO TIRE & RUBBER CO**Classification:**

- international: *B60C1/00; B60C15/06; C08K3/36; C08L9/00; C08L61/12; C08L61/34; B60C1/00; B60C15/06; C08K3/00; C08L9/00; C08L61/00; (IPC1-7): C08L9/00; B60C1/00; B60C15/06; C08K3/36; C08L61/12; C08L61/34*

- European:**Application number:** JP19980062277 19980225**Priority number(s):** JP19980062277 19980225[Report a data error here](#)**Abstract of JP11240981**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition that is useful as a rubber material arranged to the bead of the tire, particularly a rubber composition that is useful as a bead filler with increased elasticity without damage to its fatigue resistance. **SOLUTION:** This rubber composition for bead fillers of tires comprises (A) 100 pts.wt. of the rubber components including 10-40 wt.% of a syndiotactic 1,2-polybutadiene-modified cis-1,4-polybutadiene and 90-60 wt.% of diene rubbers other than syndiotactic 1,2-polybutadiene-modified cis-1,4-polybutadiene rubber, (B) 3-20 pts.wt. of silica, (C) 0.5-3 pts.wt. of resorcin or a resorcinol derivative, in addition, 0.8-2.0-fold weight of hexamethylenetetramine or a melamine derivative based on the formulated resorcin or resorcin derivative and has a storage elastic modulus (E') of 8-15 MPa, when the vulcanized product is at 30 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-240981

(43)公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	Z
	15/06		15/06 B
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	
C 0 8 L 61/12		C 0 8 L 61/12	

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-62277	(71)出願人	000003148 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(22)出願日	平成10年(1998) 2月25日	(72)発明者	小田 拓美 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
		(72)発明者	宮崎 祐次 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

(54)【発明の名称】 タイヤのビードフィラー用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 タイヤのビード部に配置するゴム部材、特にビードフィラーに用いられる耐疲労性を損なわずに弾性率を高くしたゴム組成物の提供

【解決手段】 シンジオタクチックー1, 2結合ポリブタジエンで変性したシスー1, 4結合ポリブタジエンゴム10～40重量%とシンジオタクチックー1, 2結合ポリブタジエン変性シスー1, 4結合ポリブタジエンゴム以外のジエン系ゴム90～60重量%でなるゴム成分100重量部に対し、シリカ3～20重量部、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体0.5～3重量部を配合し、さらにヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体をレゾルシンまたはレゾルシン誘導体配合量の0.8～2.0倍重量含むとともに、加硫物の温度30℃における貯蔵弾性率(E')が8～15MPaであるタイヤのビードフィラー用ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シンジオタクチックー 1, 2 結合ポリブタジエンで変性したシスー 1, 4 結合ポリブタジエンゴム 10~40 重量%とシンジオタクチックー 1, 2 結合ポリブタジエンで変性したシスー 1, 4 結合ポリブタジエンゴム以外のジエン系ゴム 90~60 重量%でなるゴム成分 100 重量部に対し、シリカ 3~20 重量部、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体 0.5~3 重量部を配合し、さらにヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体をレゾルシンまたはレゾルシン誘導体配合量の 0.8~2.0 倍重量含み、加硫物の温度 30℃における貯蔵弾性率 (E') が 8~15 MPa であることを特徴とするタイヤのビードフィラー用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ビード部に配置される高弾性率ゴム部材、特にビードフィラーに用いられるゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、車のハンドルを切ったときタイヤの進行方向を変えるリムに発生する力をタイヤに有効に作用させるため、タイヤはビード部の剛性を高くしてカーカスに大きい横力が発生するように設計されている。従ってカーカスブライの端部をビードコアに沿って内側から外側に向かって折り返して係止する際に形成される巻き上げ部とカーカスブライ本体部とビードコアとで包囲された空間に充填するビードフィラーも高弾性率のゴム組成物で形成される。ビードフィラーには、タイヤの他のゴム部材に使用されるゴム組成物よりもカーボンブラックの配合量を多くして弾性率を高くしたゴム組成物、ノボラック型フェノール樹脂を配合して弾性率を高くしたゴム組成物（特公昭 57-30856）、ノボラック型オイル変性フェノール樹脂と短繊維を配合して弾性率を高くしたゴム組成物（特開平 6-192479）、短繊維とオレフィン系樹脂を配合して弾性率を高くしたゴム組成物（特開平 7-315014）などが用いられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 カーボンブラックの配合量を多くする方法は、カーボンブラックが多くなるに従い繰り返して変形したときの発熱が大きくなるのでカーボンブラックの配合量に限界があって満足できる弾性率が得られなかった。ノボラック型フェノール樹脂を配合する方法では、フェノール樹脂は通常タイヤに使用されるゴムと相溶性がよくない上、多量配合した場合、未反応物が残って異物として作用し、多量配合すれば耐疲労性が低下するので配合量に限界があって満足できる弾性率が得られなかった。ゴム組成物に配合された短繊維は、異物として作用し、耐疲労性を低下させるので配合量に限界があった。上記したように、従来の方法を組み

合わせても充分満足できる弾性率が得られなかったので、耐疲労性などの物性を損なわずに弾性率がより高いビードフィラー用ゴム組成物が要請されている。

【0004】 上記に鑑み本発明は、タイヤのビード部に配置するゴム部材、特にビードフィラーに用いられる耐疲労性を損なわずに弾性率を高くしたゴム組成物の提供を目的にしたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため試行錯誤を重ねて次の知見を得た。すなわち、シンジオタクチックー 1, 2 結合ポリブタジエンで変性したシスー 1, 4 結合ポリブタジエンゴムの組成物は、他のジエン系ゴムを用いてカーボンブラックを同一量配合したゴム組成物より弾性率が高くなる特長を有するが、耐疲労性が若干劣る問題点がある。しかし、他のジエン系ゴムとブレンドしてカーボンブラックの配合量を少なくすれば、耐疲労性を損なわずに弾性率を高くすることができ、問題点が解消される。一方、レゾルシンまたはレゾルシンにホルマリンを反応させて得られるレゾール型レゾルシン誘導体は、ノボラック型フェノール樹脂よりもゴムに配合した場合に弾性率増大効果が大きいので、少量の配合で高い弾性率が得られ、弾性率を高くするためにノボラック型フェノール樹脂を多量配合したときに見られるゴムとの相溶性がよくないという前記の問題点を有さない。シンジオタクチックー 1, 2 結合ポリブタジエンで変性したシスー 1, 4 結合ポリブタジエンゴムと他のジエン系ゴムをブレンドしてカーボンブラックを配合したゴム組成物に、さらにレゾルシンまたはレゾルシン誘導体を配合し、弾性率を高くしたゴム組成物でビードフィラーを形成したタイヤは、ビードフィラーにクラックが発生しやすくなってビード耐久性が低下するが、少量のシリカを配合することによりクラックの発生を抑制することができ、その結果、弾性率を従来より高くしてもビード耐久性を維持または向上させることができる。

【0006】 本発明は、上述した知見に基づいてなされたものである。すなわち、シンジオタクチックー 1, 2 結合ポリブタジエンで変性したシスー 1, 4 結合ポリブタジエンゴム 10~40 重量%と、シンジオタクチックー 1, 2 結合ポリブタジエンで変性したシスー 1, 4 結合ポリブタジエンゴム以外のジエン系ゴム 90~60 重量%とでなるゴム成分 100 重量部に対し、シリカ 3~20 重量部、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体 0.5~3 重量部を配合し、さらにヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体をレゾルシンまたはレゾルシン誘導体の配合量の 0.8~2.0 倍重量含み、加硫物の温度 30℃における貯蔵弾性率 (E') が 8~15 MPa であるタイヤのビードフィラー用ゴム組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明に用いるシンジオタクチック

ク-1, 2結合ポリブタジエンで変性したシス-1, 4結合ポリブタジエンゴム(以下、本文中においてはシンジオタクチック-1, 2結合ポリブタジエンで変性したシス-1, 4結合ポリブタジエンゴムをVCRと言う)は特開昭55-31802号公報に記載される方法、すなわち、有機溶媒中1, 2-重合触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合した後、触媒を失活させて得られたシンジオタクチック-1, 2結合ポリブタジエンの重合液にシス1, 4-ポリブタジエンゴムの有機溶媒溶液を加えて攪拌混合し、混合液からシンジオタクチック-1, 2結合ポリブタジエンとシス-1, 4結合ポリブタジエンゴムの混合物を分離することによって得る方法、または特開平5-194658号公報に記載される方法、すなわち1, 3-ブタジエンを最初に1, 4-重合触媒の存在下で完全に転化させずに重合してシス1, 4-ポリブタジエンにし、次いで重合系に1, 2-重合触媒を投入して残余の1, 3-ブタジエンを1, 2-重合させる方法によって得ることができる。あるいは、宇部興産からUBE POL VCRの商品名で入手することもできる。

【0008】VCR以外のジエン系ゴムとしては、タイヤ用ゴム組成物のゴム成分として通常使用されるものであれば特に限定されず、天然ゴム、イソブレンゴム(IR)、ローシス1, 4ブタジエンゴム、ハイシス1, 4ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)が例示できる。これらの中でも、天然ゴムが、発熱が小さく、弾性率が高く、引き裂き強さが大きいので好ましい。

【0009】ゴム成分のVCRブレンド率が、10重量%より低いとVCRをブレンドして弾性率を高める効果が現れず、40重量%より高くなると耐疲労性が低下してクラックが発生しやすくなり、タイヤのビードフィラーに用いたときビード耐久性が低下する。

【0010】本発明に用いるレゾルシン誘導体は、レゾルシンとホルマリンをメチレンドナーが添加されれば更に反応が進み得る程度に縮重合したものであり、住友化学工業社から商品名スミカノール600、同620として市販されている。メラミン誘導体は、メラミンにホルマリンを反応させて得られるモノまたはポリメトキシメラミンあるいは両者の混合物であり、エーテル結合を含有していてもよい。これらは住友化学工業社から商品名スミカノール507、同508として市販されている。レゾルシンまたはレゾルシン誘導体の配合量が、ゴム成分100重量部(以下、本文中において重量部を単に部と言う)に対し、0.5部より少ない場合は、これらが奏する弾性率増大の効果が現れず、3部より多くな

ると加硫物の耐疲労性が低下する。レゾルシンまたはレゾルシン誘導体のメチレンドナーとして添加されるヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体の配合量は通常の配合量にされ、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体の0.8~2.0倍重量にされる。

【0011】ゴム成分100重量部に対してシリカの配合量が3部未満では、シリカが奏する効果が現れず、20部より多くなると耐疲労性が低下する。シリカが配合されたときに通常添加されるシランカップリング剤は使用しない方が好ましい。

【0012】加硫物の温度30℃における貯蔵弾性率が8~15MPaになるように、VCR、シリカ、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体の配合量を上記の範囲内で調整するか、またはカーボンブラックの配合量を調整する。貯蔵弾性率が8MPaより小さいとゴム弾性率の向上が達せられず、15MPaより大きくなれば、耐疲労性が低下してタイヤのビードフィラーに用いたとき、ビード耐久性が低下する。

【0013】本発明のゴム組成物は前記したシリカ、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体、ヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体に加えて、タイヤ用ゴム組成物に一般に配合される各種配合剤を任意に配合することができ、その配合量も一般的な量とすることができる。任意に配合する配合剤としては、例えばカーボンブラック、硫黄、加硫促進剤、亜鉛華などを挙げることができる。

【0014】

【実施例】表1または表2に示すゴム成分に対し、カーボンブラック、シリカを表1または表2に示す重量部割合で配合し、他に亜鉛華3部、ステアリン酸1部、オイル2部、老化防止剤(大内新興化学工業社製商品名ノクラック6C)1部を配合し、バンバリミキサを用いて一般的方法に従って混合し、一旦排出して冷却した後、表1または表2に示す量のレゾルシンを追加混合して排出、冷却し、さらに表1または表2に示す量のヘキサメチレンテトラミン及び硫黄2部、加硫促進剤CBS1部を追加混合して混合ゴムを得た。

【0015】上記混合ゴムからサンプリングし、下記に記載する方法によって貯蔵弾性率を測定した。結果を表1または表2に示した。

【0016】さらに上記混合ゴムの個々をビードフィラーに用いたサイズ11R22.5のタイヤを試作した。各試作タイヤについて下記に記載する方法によって耐久力試験を行った。結果を表1または表2に示した。

【0017】

【表1】

試作番号	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
天然ゴム	90	80	70	60	80	80	80	80	80
VCR	10	20	30	40	20	20	20	20	20
カーボンブラック N330	45	45	45	45	50	40	45	45	45
シリカ	10	10	10	10	3	20	10	10	10
レゾルシン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	3.0
ヘキサメチレンテトラミン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2.0	0.4	2.4
貯蔵弾性率 (MPa)	10.0	10.1	10.3	12.3	11.5	8.8	10.8	8.0	14.9
耐久力	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0018】

* * 【表2】

試作番号	比 較 例							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
天然ゴム	100	50	80	80	80	80	80	80
VCR	—	50	20	20	20	20	20	20
カーボンブラック N330	45	45	50	30	45	45	45	35
シリカ	10	10	—	30	10	10	10	10
レゾルシン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	5.0
ヘキサメチレンテトラミン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	3.0	—	4.0
貯蔵弾性率 (MPa)	9.6	12.6	11.7	7.2	9.2	10.9	6.0	18.1
耐久力	△	×	△	△	△	△	×	△

【0019】貯蔵弾性率：混合ゴムを金型に入れて温度 150℃で30分間加硫して試験片を製作し、岩本製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて温度30℃、伸張率15%、振幅1%、周波数50Hzの条件で測定した。

耐久力：試作タイヤをリム組して0.9MPa内圧空気を充填し、ドラム試験機にセットして荷重5400kg、速度40km/hrで故障が発生するまでドラム走行し、走行した時間を耐久力とした。耐久力が比較例C1より10%以上向上したものを○、向上が±10%未満のものを△、10%以上低下したものを×で示した。尚、上記荷重は設計荷重の約2倍にしてあるので、故障はビード部で発生した。

【0020】実施例の6及び8以外の各試作タイヤは、比較例C1より弾性率の高いゴム組成物でビードフィラーを形成したにも拘らず、耐久力が比較例C1より10%以上向上した。一方、配合剤の配合量が同一の実施例1、2、3、4及び比較例C2のそれぞれを対比することにより、VCRのブレンド率が高くなるに従い弾性率※

※が高くなり、VCRのブレンド率が40重量%より高くなれば、耐久力が低下することが分る。また、実施例5と比較例C3の対比はシリカが耐久力向上作用を有することを示すが、実施例1、5、6、比較例C3及びC4の対比はシリカの配合量が20部より多くなれば、耐久力向上効果を奏さなくなること示す。レゾルシンとヘキサメチレンテトラミンの一方または両方の配合量が特定した範囲外にある比較例C5、C6、C7及びC8は耐久力の向上が認められない。

【0021】

【発明の効果】ビードフィラーに使用するゴム組成物を、ゴム成分にVCRを10～40重量%含有させ、ゴム成分100部に対し、シリカ3～20部、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体0.5～3部を配合し、ヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体をレゾルシンまたはレゾルシン誘導体の配合量の0.8～2.0倍重量含む組成にすることにより、弾性率が増大し、ビードフィラーに用いたときタイヤのビード耐久力を向上させる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08L 61/34

識別記号

F I

C08L 61/34